# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- CÓLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

		•			
	·				

EP . US

PCT

#### 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条) [PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 F2001-25-PCT	今後の手続きについては、		〒の送付通知様式(PCT/ISA/220) ☆参照すること。
国際出願番号 PCT/JP01/01685	国際出願日 (日.月.年) 05.03.	0 1	優先日 (日.月.年) 03.03.00
出願人 (氏名又は名称) 新日本製鐵株式会社			
		,	1) - 10 do - 01
国際調査機関が作成したこの国際調査 この写しは国際事務局にも送付される		(PCT 1 8 %	R) の規定に使い出願人に达打する。
この国際調査報告は、全部で 2	ページである。	•	
この調査報告に引用された先行打	支術文献の写しも添付されて	<b>こいる。</b>	
1. 国際調査報告の基礎 a. 言語は、下記に示す場合を除 この国際調査機関に提出さ	くほか、この国際出願がされ れた国際出願の翻訳文に基	ιたものに基 <sup>ィ</sup> づき国際調査	· づき国際調査を行った。 を行った。
b. この国際出願は、ヌクレオチ □ この国際出願に含まれる書		でおり、次の₹	記列表に基づき国際調査を行った。
	れたフレキシブルディスク		
	と関に提出された書面による ************************************		トッ第7万小草
	機関に提出されたフレキシブ こる配列表が出願時における		よる配列表  示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述 
	,た配列とフレキシブルディ	スクによる配	2列表に記録した配列が同一である旨の陳述
2. 請求の範囲の一部の調査	ができない(第I欄参照)。		
3. 発明の単一性が欠如して	いる(第Ⅱ欄参照)。		
4. 発明の名称は X 出	願人が提出したものを承認 <sup>-</sup>	する。	
1	に示すように国際調査機関	が作成した。	
5. 要約は 🛛 🗓 出	願人が提出したものを承認	する。	
	Ⅲ欄に示されているように 際調査機関が作成した。出 国際調査機関に意見を提出	願人は、この	第47条(PCT規則38.2(b))の規定により 国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこ きる。
-     6. 要約書とともに公表される図は   第 <u>1</u> 図とする。 □ 出	:、  願人が示したとおりである	•	- なし
1	I願人は図を示さなかった。		

□ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> C04B41/87, 41/89				
D 800-4-2-4-7-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1				
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))				
Int. Cl' C04B35/66, 41/80~41/91				
F27D 1/00~1/18				
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの				
日本国実用新案公報 1926~1996年				
日本国公開実用新案公報 1971~2001年				
日本国登録実用新案公報 1994~2001年日本国実用新案登録公報 1996~2001年				
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、	調査に使用した用語)			
	·			
C. 関連すると認められる文献				
引用文献の		関連する		
カテゴリー* 引用文献名 及び一部の箇所が関連すると		請求の範囲の番号		
Y JP, 4-302992, A (イビデン株式会社) 2		. 1~9		
クレーム, 0009段落(ファミリー				
Y 日本国実用新案登録出願49-91334号		1~9		
51-18349号) の願書に添付した明細書				
イクロフィルム(揖斐川電気工業株式				
(10.02.76) クレーム (ファミリーな		1 - 0		
Y JP, 62-288183, A (品川白煉瓦株式会社	上) 15. 12月. 1987 (15. 12. 87)	1~9		
クレーム (ファミリーなし)				
□ C欄の続きにも文献が列挙されている。	□ パテントファミリーに関する別	紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献			
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す	「T」国際出願日又は優先日後に公表			
60	出願と矛盾するものではなく、	発明の原理又は埋論		
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの	の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、	当該文献のみで発明		
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行	の新規性又は進歩性がないと考	えられるもの		
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する	「Y」特に関連のある文献であって、	当該文献と他の1以		
文献 (理由を付す) 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに 「〇」口頭による開示 使用 展示等に言及する文献 よって進歩性がないと考えられるもの				
「O」ロ頭による開示、使用、展示等に言及する文献 よって進歩性がないと考えられるもの 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献				
国際調査を完了した日 国際調査報告の発送日 05.06.01				
		<del></del>		
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官(権限のある職員)	<u> </u>		
日本国特許庁(ISA/JP)	米田 健志	μ		
郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101	内線 3465		

IV-2	Additional agent(s)	additional agent(s) with same address as
		first named agent
IV-2-1	Name(s)	NOGAMI, Atsushi; NARA, Yasuo; SAITOH,
		Etsuko; UTANI, Katsuyuki
V	Designation of States	
V-1	Regional Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	EP: DE FR GB IT NL and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT (except AT BE CH&LI CY DK ES FI GR IE LU MC PT SE TR)
V-2	National Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	AU KR US
V-5	Precautionary Designation Statement	
	In addition to the designations made under items V-1, V-2 and V-3, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) of the State(s) indicated under item V-6 below. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit.	
V-6	Exclusion(s) from precautionary designations	NONE
VI-1	Priority claim of earlier national application	
<b>√1-1-1</b>	Filing date	03 March 2000 (03.03.2000)
VI-1-2	Number	Patent application 2000-058766
VI-1-3	Country	JP
VI-2	Priority document request	
	The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) identified above as item(s):	VI-1
Vii-1	International Searching Authority Chosen	Japanese Patent Office (JPO) (ISA/JP)

VIII	Check list	number of sheets	electronic file(s) attached
VIII-1	Request (including declaration sheets)	5	-
VIII-2	Description	31	_
VIII-3	Claims	2	_
VIII-4	Abstract	1	f2001-25-pct.txt
VIII-5	Drawings	3	_
VIII-7	TOTAL	42	
	Accompanying Items	paper document(s) attached	electronic file(s) attached
VIII-8	Fee celculation sheet	✓	
VIII-9	Original separate power of attorney		_
VIII-16	PCT-EASY diskette		Diskette
<b>VIII-17</b>	Other (specified):	Revenue stamps of transmittal fee and search fee for receiving office	_
VIII-17	Other (specified):	Submission of certificate of payment for international fee	
VIII-18	Figure of the drawings which should accompany the abstract		
VIII-19	Language of filing of the international application	Japanese	
X-1	Signature of applicant, agent or common representative		
IX-1-1	Name (LAST, First)	HATTA, Mikio	

#### FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	Date of actual receipt of the purported international application	
10-2	Drawings:	
10-2-1	Received	
10-2-2	Not received	
10-3	Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application	
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)	
10-5	International Searching Authority	ISA/JP
10-8	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

#### FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

11-1	Date of receipt of the record copy by	
	the international Bureau	

	[A-0-1	
III-2	Applicant and/or inventor	
III-2-1	This person is:	applicant and inventor
111-2-2	Applicant for	US only
-2-4	Name (LAST, First)	IMAGAWA, Hiroshi
III-2-5	Address:	c/o NIPPON STEEL CORPORATION
		YAWATA WORKS
		1-1, Tobihatacho, Tobata-ku
		Kitakyushu-shi, Fukuoka 804-0001
		Japan
III-2-6	State of nationality	JP
111-2-7	State of residence	JP
111-3	Applicant and/or inventor	
III-3-1	This person is:	applicant and inventor
111-3-2	Applicant for	US only
111-3-4	Name (LAST, First)	KAYAMA, Tsuneo
111-3-5	Address:	c/o NIPPON STEEL CORPORATION
		Technical Development Bureau
		20-1, Shintomi
		Futtsu-shi, Chiba 293-0011
		Japan
III-3-6	State of nationality	JP
III-3-7	State of residence	JP
III-4	Applicant and/or inventor	
III-4-1	This person is:	applicant and inventor
III-4-2	Applicant for	US only
III-4-4	Name (LAST, First)	ASO, Shinji
III <b>-4</b> -5	Address:	c/o NIPPON STEEL CORPORATION
		Technical Development Bureau
		20-1, Shintomi
		Futtsu-shi, Chiba 293-0011
		Japan
III-4-6	State of nationality	JP .
III-4-7	State of residence	JP
IV-1	Agent or common representative; or address for correspondence	
	The person identified below is hereby/has	agent
	been appointed to act on behalf of the	
	applicant(s) before the competent International Authorities as:	·
IV-1-1	Name (LAST, First)	HATTA, Mikio
IV-1-2	Address:	Dia Palace Nibancho, 11-9, Nibancho,
		Chiyoda-ku, Tokyo 102-0084
		Japan
IV-1-3	Telephone No.	03-3230-4766
IV-1-4	Facsimile No.	03-3263-4668

0	For receiving Office use only	
0-1	International Application No.	
0-2	International Filing Date	
0-3	Name of receiving Office and "PCT International Application"	
0-4	Form - PCT/PO/464 PCT Persons	
	Form - PCT/RO/101 PCT Request	
0-4-1	Prepared using	PCT-EASY Version 2.91 (updated 01.01.2001)
0-5	Petition	
	The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
0-6	Receiving Office (specified by the applicant)	Japanese Patent Office (RO/JP)
0-7	Applicant's or agent's file reference	F2001-25-PCT
1	Title of invention	HIGHLY ENDURABLE HEAT INSULATING MATERIAL, METHOD FOR PRODUCTION THEREOF, USES THEREOF AND WORKING METHOD THEREFOR
11	Applicant	
11-1	This person is:	applicant only
11-2	Applicant for	all designated States except US
11-4	Name	NIPPON STEEL CORPORATION
11-5	Address:	6-3, Otemachi 2-chome
		Chiyoda-ku, Tokyo 100-8071
		Japan
11-6	State of nationality	JP
11-7	State of residence	JP
111-1	Applicant and/or inventor	
III-1-1	This person is:	applicant and inventor
III-1-2	Applicant for	US only
III-1-4	Name (LAST, First)	MATSUI, Taijiro
III-1-5	Address:	c/o NIPPON STEEL CORPORATION
		YAWATA WORKS
		1-1, Tobihatacho, Tobata-ku
		Kitakyushu-Shi, Fukuoka 804-0001
		Japan
III-1-6	State of nationality	JP
III-1-7	State of residence	JP

#### (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



### 

#### (43) 国際公開日 2001年9月7日(07.09.2001)

#### (10) 国際公開番号 WO 01/64604 A1

[JP/JP]; 〒804-0001 福岡県北九州市戸畑区飛幡町1-1

新日本製鐵株式会社 八幡製鐵所内 Fukuoka (JP). 加 山恒夫 (KAYAMA, Tsuneo) [JP/JP]. 阿蘇辰二 (ASO,

Shinji) [JP/JP]; 〒293-8511 千葉県富津市新富20-1 新 日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP).

(51) 国際特許分類?:

(21) 国際出願番号:

PCT/JP01/01685

C04B 41/87, 41/89

(22) 国際出願日:

2001年3月5日(05.03.2001)

(25) 国際出願の書語:

(26) 国際公開の賞語:

日本語

(30) 優先権データ:

特顯2000-58766

2000年3月3日(03.03.2000)

(81) 指定国 (国内): AU, KR, US.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日 本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION)

[JP/JP]; 〒100-8071 東京都千代田区大手町二丁目6番

3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 /米国についてのみ): 松井泰次郎 (MAT-SUI, Taijiro) [JP/JP]. 今川浩志 (IMAGAWA, Hiroshi) (74) 代理人:八田幹雄、外(HATTA, Mikio et al.); 〒 102-0084 東京都千代田区二番町11番地9 ダイアパ レス二番町 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, IT, NL).

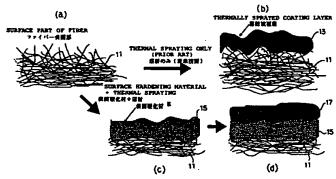
添付公開書類:

國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、 定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMALLY INSULATING MATERIAL HAVING EXCELLENT DURABILITY AND METHOD FOR PRODUC-TION THEREOF, AND USE THEREOF AND METHOD FOR EXECUTION THEREOF

(54) 発明の名称: 高耐用性断熱材及びその製造方法並びにその用途およびその施工方法



E...SURFACE HARDENING MATERIAL

(57) Abstract: A thermally insulating material having excellent durability, characterized in that it comprises a thermally insulating inorganic fiber, a thermally sprayed film of a refractory ceramic formed on the fiber and, caused to be present between the fiber and the film, a coating of a surface hardening material. The thermally insulating material is excellent in the resistance to heat, slag, molten iron, wear and mechanical impact.

/続葉有/

HIS PAGE BLANK (USPTO)

#### 明細書

高耐用性断熱材及びその製造方法並びにその用途およびその施工方法

#### 5 技術分野

本発明は、高耐用性断熱材およびその製造方法並びにその用途、詳しくは、該高耐用性断熱材を耐火物として利用してなる窯炉、溶融金属等の容器、煙道、自動車トンネル等およびその施工方法に関するものである。

10

15

#### 背景技術

高温炉等の耐火材には、レンガ等が使用されており、耐火性能的には大きな問題が無く、長年利用されてきたが、近年、炉などの装置やトンネル等の構造部材の質量の軽減や作業効率の大幅な改善、さらには簡便に補修が行えるように軽量化、薄型化が図られている。

特開昭62-288183号公報には、耐火繊維質成形体に耐火セラミックスを溶射することにより、表面に充分な強度を持ち、薄い耐火物層を有する耐火複合材料の製造法が記載されている。具体的には、同公報第2図に示されるように、ジルコニアファイバープランケット(耐火20 繊維質成形体)の表面に、0.3 mm以下のジルコニア粉末をプラズマジェット溶射し、表面層のみ見掛気孔率5%、曲げ強度150kg/cm²のジルコニア硬質緻密層厚さ2 mmを形成したものが記載されている。これによれば、ジルコニア繊維質耐火複合体は表面層2 mmのみ硬質であり、その他は繊維の特性である綿状の状態を維持したものである25 ことが記載されている。

しかしながら、比較的使用条件が緩やかなクリーン焼成用軽量炉材、

あるいはエレクトロニクス用素子やセラミックス用素子などの製造用棚板、高温炉の天井材などへの利用が記載されているが、使用条件の厳しい部位での使用の場合、耐久性に乏しく、また耐火繊維質成形体としてファイバーブランケットを使用する場合、該ファイバーブランケットと耐火セラミックスとの接合強度は弱く、剥離し易く、耐用性(具体的には、耐熱性、耐スラグ性、耐溶鉄性、耐磨耗性、耐機械的衝撃性)に優れた耐火断熱材は見出せていないのが現状である。

そこで、本発明の目的は、耐熱性、耐スラグ性、耐溶鉄性、耐磨耗性、耐機械的衝撃性に優れた耐火断熱材を提供するものである。

10 また、本発明の他の目的は、使用条件の厳しい加熱炉、熱風炉などの各種溶炉(鉄鋼以外も含む)の炉壁、天井、炉蓋、支柱、カバー類、各種煙道、自動車トンネルなどに幅広く適用できる耐火断熱材を提供するものである。

さらに、本発明の他の目的は、炉などの装置やトンネル等の構造部材 15 の質量の軽減や作業効率の大幅な改善、さらには簡便に補修が行えるよ うに軽量化、薄型化を有する耐火断熱材を提供するものである。

#### 発明の開示

そこで、本発明者らは、上記諸目的を達成すべく鋭意検討した結果、 20 本発明を完成するに至ったものである。本発明の上記目的は、下記(1 )~(9)により達成される。

- (1) 無機質断熱ファイバーの表面に表面硬化材の塗膜を介して耐火セラミックスの溶射皮膜を有することを特徴とする高耐用性断熱材。
- (2) 前記無機質断熱ファイバーが、アルミナーシリカ質、粘土質、 25 ジルコニア、ムライト、ジルコン、マグネシア、カルシア、ドロマイト、 炭化珪素、窒化珪素、炭素繊維またはこれらの2種以上の組み合わせか

WO 01/64604

15

25

らなることを特徴とする上記(1)に記載の高耐用性断熱材。

- (3) 前記表面硬化材の塗膜の熱間特性が、耐火セラミックスの溶射皮膜の熱間特性に類似したものであることを特徴とする上記(1)または(2)に記載の高耐用性断熱材。
- 5 (4) 前記耐火セラミックスが、アルミナーシリカ質、耐火粘土、ジルコニア、ムライト、ジルコン、マグネシア、カルシア、ドロマイト、シャモット、コランダム、ボーキサイト、ミョウバン石、炭化珪素およびクロマイトの単体並びにそれらの複合物からなる群から選ばれてなる少なくとも1種のものであることを特徴とする上記(1)~(3)のいずれか1つに記載の高耐用性断熱材。
  - (5) 上記(1)~(4)のいずれか1つに記載の高耐用性断熱材を製造するに際し、無機質断熱ファイバーの表面に表面硬化材の原料組成物を塗布した後、該表面硬化材の原料組成物に耐火セラミックス粉末材料を火炎溶射することにより、表面硬化材の塗膜および耐火セラミックスの溶射皮膜を形成することを特徴とする高耐用性断熱材の製造方法。
  - (6) 上記(1)  $\sim$  (4) のいずれか1つに記載の高耐用性断熱材を耐火物の1部または全部として有することを特徴とする炉。
  - (7) 上記(1)~(4)のいずれか1つに記載の高耐用性断熱材を耐火物の1部または全部として有することを特徴とする煙排出装置。
- 20 (8) 上記(1)~(4)のいずれか1つに記載の高耐用性断熱材を耐火物の1部または全部として有することを特徴とするトンネル。
  - (9) 上記(6)~(8)のいずれか1つに記載の用途に高耐用性 断熱材を施工する際に、鉄皮、耐火物またはコンクリートに無機質断熱 ファイバーを設置し、前記ファイバーの表面に表面硬化剤を塗布した後、 前記表面硬化剤に火炎溶射により耐火セラミックスの皮膜を形成するこ とを特徴とする施工方法。

15

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る高耐用性断熱材およびその製造プロセスを示す 概略断面図である。図1 (a) は、無機質断熱ファイバーの表面部の概略断面図であり、図1 (b) は、無機質断熱ファイバーの表面部に直接耐火セラミックスの溶射皮膜層を形成した場合の比較図面であり、図1 (c) は、ファイバー表面層に表面硬化材塗膜を形成した際の概略断面図であり、図1 (d) は、表面硬化材塗膜上に溶射皮膜を形成した際の完成図の概略断面図である。

10 図2は、本発明に係る高耐用性断熱材の製造方法における、火炎溶射の様子を表す概略図である。

図3(a)は、実施例5で作製した高耐用性断熱材(5)の断面の組織観察拡大図面(写真の複写)であり、図3(b)は、比較例5で作製した比較用高耐用性断熱材(5)の断面の組織観察拡大図面(写真の複写)である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の高耐用性断熱材は、無機質断熱ファイバーの表面に表面硬化材の塗膜を介して耐火セラミックスの溶射皮膜を有することを特徴とするものである。これにより、溶射物がファイバーに溶着し易く、高温で溶射されたセラミックス皮膜が冷却収縮しても亀裂発生せず、使用時の熱膨脹収縮によっても同様に亀裂発生せず、耐用性として耐熱性、耐スラグ性、耐溶鉄性、耐磨耗性、耐機械的衝撃性に優れた溶射皮膜を強固に保持することができ、炉などの装置やトンネル等の構造部材の質量の化、薄型化が図れ、使用条件の厳しい加熱炉、熱風炉などの各種溶炉(

鉄鋼以外も含む)の炉壁、天井、炉蓋、支柱、カバー類、各種煙道、自動車トンネルなどに幅広く適用できる。

5

ここで、上記無機質断熱ファイバーとしては、特に制限されるものではなく、使用用途に応じて最適な材料を適宜選択すれば良く、従来公知の無機質断熱ファイバーを適宜利用することができる。例えば、アルミナーシリカ質、粘土質、ジルコニア、ムライト、ジルコン、マグネシア、カルシア、ドロマイト、炭化珪素、窒化珪素、炭素繊維またはこれらの2種以上の組み合わせからなるものなどが挙げられる。好ましくは、アルミナとシリカとジルコニア、ムライトとジルコニア、マグネシアとドロマイト、アルミナとシリカと炭素繊維、マグネシアとシリカと炭素繊維、マグネシアとクロミアとシリカとジルコニアなどであり、従来公知のものを適宜利用することができ、市販されているものであってもよい。

5

10

15

上記無機質断熱ファイバーの形態は、特に制限されるものではなく、 従来公知の無機質断熱ファイバーの成形加工技術により、あらゆる形態 に形成することができるものであり、使用用途に最適な形態に加工する ことができる。具体的には、ブロック状、ボード状、フェルト状、ブラ ンケット状、ペーパー状、クロス状、テープ状、ロープ状、板状、角柱 状、円筒状、さらにこれらを適当に組み合わせ積層したもの、用途に応 じて成形したものなどの形態が挙げられる。

前記の無機質断熱ファイバーの各種形態において、無機質断熱ファイバーの例えばブロックを形成するファイバー繊維の積層面と塗膜が形成される面とは種々の角度が取りうるものであるが、ブロックを形成するファイバー繊維の積層面と塗膜が形成される面とが平行の場合は表面硬化材の塗膜を介して耐火セラミックスの溶射被覆を形成する場合、無機
 質断熱ファイバーのブロックを形成するファイバー繊維の積層面と塗膜が形成されし易い。ブロックを形成するファイバー繊維の積層面と塗膜が形成され

る面とが平行の場合はファイバー繊維の引き抜き抵抗が最も小さいため、 塗膜が形成される面となる無機質断熱ファイバーのファイバー繊維の積 層面は平行とならない角度を有するよう選択することが好ましい。ブロックを形成するファイバー繊維の積層面と塗膜が形成される面とが垂直 の場合は表面硬化材の塗膜を介して耐火セラミックスの溶射被覆を形成 する場合、無機質断熱ファイバーのブロックを形成するファイバー繊維 の積層面で剥離し難く、より好ましい。

上記無機質断熱ファイバーの厚みは、使用形態及び使用用途によって 最適な厚さが異なるため一義的に規定することはできないが、0.1~ 10 500mmの範囲が好ましく、より好ましくは250~350mmの範 囲である。かかる範囲内で使用形態及び使用用途に応じた厚さを適宜決 定すればよい。すなわち、0.1mm未満の場合には、断熱性の確保が 十分でなくなるため好ましくなく、一方、500mmを超える場合には、 断熱効果に比べて経済性が小さく採用されない場合が多いほか、支持( 15 施工)によっては、支持(施工)面側とは反対の表面側に耐火セラミッ クス溶射皮膜を形成するため、この部分の荷重による剪断応力などによ り形態保持が困難となり、使用期間中に安定してその形態を保持できな いおそれが生じる場合などがある。ここで、「無機質断熱ファイバーの 厚み」は、表面(耐火セラミックスの溶射皮膜形成面側)からその反対 20 側の支持(施工)面までの厚さを言うものであるが、その使用形態等に より厚さは一様ではなく、後述する図1(a)に示すように、無機質断 熱ファイバー表面は毛羽立ちなどで凹凸もあり得るが、いかなる部分に おいても上記に規定する厚み範囲を満足すればよいものとする。

また、上記無機質断熱ファイバーの強度向上のため、該ファイバーを 25 圧密化して使用することもできる。その際、断熱性と成形・施工性を保 つためには、該無機質断熱ファイバーの密度は、通常30~200kg /m³、好ましくは60~190kg/m³、より好ましくは95~170kg/m³である。該無機質断熱ファイバーの嵩密度が30kg/m³未満の場合には、嵩高であり耐熱性は良好であるが、機械的強度が低下するため、成形・施工性が難しく、特に負荷の掛かる部分などへの適用が制限されるようになる。一方、無機質断熱ファイバーの密度が200kg/m³を超える場合には、成形・施工性に優れるものの、一方で、可縮性が損なわれブロック状で扱われる場合の無機質断熱ファイバー間に目地開きが生じる場合が多いことが問題であるほか、嵩高なファイバーを使用して断熱性を高めることが困難となるため、特に高い断熱性が要求される分野などへの適用が制限されるようになる。

5

10

上記表面硬化材塗膜は、無機質断熱ファイバー層表面を固化し、かつ 平滑にし、溶射皮膜を強固に接着させることができるものであればよい が、好ましくは表面硬化材の塗膜の熱間特性が、耐火セラミックスの溶 射皮膜の熱間特性に類似したものが望ましい。ここでいう「熱間特性」 15 とは、表面硬化材塗膜の熱間特性である膨張率(X)が、溶射皮膜の熱 間特性である膨張率 (Y) に対して、0.8Y≦X≦1.2Y、好まし くは  $0.9Y \le X \le 1.1Y$ 、より好ましくは  $0.95Y \le X \le 1.0$ 5 Yである。特に好ましくは両者の熱間特性が一致するように、表面硬 化材の塗膜と耐火セラミックスの溶射皮膜とが同一組成成分となるよう 20 にすればよい。最も好ましくは、無機質断熱ファイバーの組成成分も、 表面硬化材の塗膜および耐火セラミックスの溶射皮膜の組成成分と類似、 さらには同一となるようにすることが望ましいと言える。これにより、 中間層である表面硬化材の塗膜が、無機質断熱ファイバー層と耐火セラ ミックスの溶射皮膜の双方に対して接着(融着)し易く強力なバインダ 25 ーとして機能し得るためである。よって、かかる表面硬化材の塗膜とし ては、例えば、耐熱性を与えるための主成分で無機成分として例えばア

8

ルミナーシリカ質がありその割合は60%とする、残分は無機質を主とした硬化成分であり例えば、コロイダルシリカあるいは珪酸塩、リン酸塩あるいは普通セメント、アルミナセメントなど良く知られているものを使用して、100%となったものに、水分が20から90%までの容積基準の範囲とし、塗装性に重要な粘性を与える良く知られているポリビニルアルコール、セルロースなどの高分子有機物が配合されているものが表面硬化材として挙げられ、これが該当無機質断熱ファイバーの表面に塗布され硬化、乾燥され表面硬化材の塗膜となる。

5

15

上述の耐熱性を与えるための主成分の無機成分として上述したアルミ

10 ナーシリカ質は一例でありこれに限るものではなく、他に粘土質、ジルコニア、ムライト、マグネシア、カルシア、ドロマイト、炭化珪素、窒

化珪素、炭素繊維が例として挙げられる。

また、これらの2種以上の組み合わせからなるものが挙げられる。2 種類以上の組み合わせの好ましい例はアルミナとシリカとジルコニア、 ムライトとジルコニア、マグネシアとドロマイト、アルミナとシリカと 炭素繊維、マグネシアとシリカと炭素繊維、マグネシアとクロミアとシ リカとジルコニアが挙げられる。

塗布後に硬化、乾燥された表面硬化材の塗膜の気孔率を主に制御する 溶媒の水分量は、断熱機能、変形機能を高める場合は水分を90%容量 20 基準まで増大する。水分に頼らず気孔量を制御する場合もある。例えば、 加熱乾燥時に、あるいは塗膜形成後に流動あるいは燃焼あるいは気化し て飛散する物質を配合する方法が挙げられる。例えば、ワックス、ポリ スチレンなど良く知られたものを適度な形状にして使用する。

刷毛塗り、小手塗り、手塗りなどの塗布、スプレーなどによる塗布、 25 含浸(ドブズケ)などそれぞれの方法に適した粘度になるよう塗装性を 最善にするよう適宜調整されるもので、特定な値に限定されるものでは ない。

15

WO 01/64604

以上のように表面硬化材の塗膜が例示される。

上述のように説明した「表面硬化材の塗膜」は例であって、後述する 役割、必要特性を有するものであればよい。

5 このように表面硬化材の塗膜を設けることで、表面硬化材を使用しない従来の耐火材のように、溶射皮膜が付着し難く、付着した場合でも接着面が不安定で剥離しやすいという技術的な課題を解決し得る有為な手段である。この点に関し、図面を用いてわかりやすく解説する。

図1 (a) に示すように、無機質断熱ファイバーの表面層 11 は、断 10 熱性を確保するために嵩高であり、決して平坦でも平滑でもなく毛羽立ちなどが認められる。

こうしたファイバー表面層に耐火セラミックス粉末材料の溶射を行って溶射皮膜を形成した既存の耐火材の場合には、図1 (b)に示すように、耐火セラミックスの溶射皮膜層 13 は、ファイバーの表面層 11 の凹凸形状をなぞった形に成形されるのであり、ファイバー表面層 11 の内部への浸透ないし侵入は起こらないため、耐火セラミックスの溶射皮膜が付着し難く、付着した場合でも接着面が不安定で剥離しやすい。

一方、上記ファイバー表面層に液状またはペースト状の表面硬化材の原料組成物を適当に塗布して表面硬化材の塗膜を成形する場合には、図 1 (c)に示すように、ファイバー表面層 11 の毛羽立ちが抑えられ、またファイバー表面層 11 の内部 (隙間)への表面硬化材の原料組成物の浸透ないし侵入が起こるため、その後の乾燥・加熱焼成により表面硬化材の塗膜 15 がファイバーにからみつくかたちで強固に付着でき、ファイバー表面層 11 と表面硬化材の塗膜 15 との接着層は安定で剥離も少なく、表面硬化材の塗膜 15 表面も平坦化され平滑性もよくなる。

したがって、表面硬化材の原料組成物の塗布面に耐火セラミックス粉

末材料の溶射を行って溶射皮膜を形成した本発明の耐用性断熱材の場合には、図1 (d)に示すように、表面硬化材の塗膜 15 表面への溶射皮膜の付着性(ないし融着性)がよく、付着後の溶射皮膜層 17 は、表面硬化材の塗膜 15 との接着面が安定で剥離し難く、強固な溶射皮膜が形成できるものである。

また、表面硬化材の塗膜を形成することにより、該表面硬化材の塗膜 が溶射の際の断熱効果を発揮することができ、直接溶射熱がファイバー に伝わらない効果もあるなど、熱間でのファイバーの(結晶化等による )劣化を効果的に防止することができる。だたし、表面硬化材の原料組 10 成物が多量にファイバー層内に侵入しても、ファイバー層の断熱効果は 変わらなくなる。したがって、表面硬化材の塗膜厚みは厚くする必要が なく、通常 0 . 1 ~ 1 0 m m 、好ましくは 0 . 5 ~ 5 m m 、より好まし くは1~3mmの範囲が望ましい。表面硬化材の塗膜厚みが10mmを 超える場合には、ファイバー層の断熱効果が変わらない反面、施工にコ 15 ストがかかり、経済的に好ましくない。一方、表面硬化材の塗膜厚みが 0.1 mm未満の場合には、表面硬化材の原料組成物がファイバー層内 に多量に侵入することもなくファイバー層の断熱性を阻害する心配はな いが、表面硬化材の塗膜本来の機能を十分に発揮できず、ファイバー表 面層 11 の毛羽立ちが抑えらない場合があるなど強固な溶射皮膜の形成 が困難となる。なお、ここでいう「表面硬化材の塗膜の厚み」は、図1 20 (c) に示すように、必ずしも均一ではない。そのため、表面硬化材の **塗膜のいかなる部分においても上記に規定する厚み範囲内にあればよい** ものとする。

ここでいう「表面硬化材の塗膜」とは、以下の役割および必要特性を 25 有するものであれば特に制限されるものではない。

#### 1. 役割

5

(1)表面硬化材の原料組成物の塗布・乾燥後に、ファイバー表面 上に平坦で堅い表面硬化材の塗膜層を形成する。

→これにより、溶射層が隙間を作らずきれいに付着するよう にすることができる。

- (2)表面硬化材の原料組成物の塗布時に、ファイバー内に液状またはベースト状の表面硬化材の原料組成物が侵入し、ファイバーと表面硬化材の原料組成物の複合層を形成する。該複合層は、乾燥後には表面硬化材単独の塗膜(被覆)層と無機質断熱ファイバー(母材ファイバー)層との間の接着層を形成する。
- 10 (3)上記表面硬化材単独の塗膜(被覆)層は、溶射時に高熱の火炎から無機質断熱ファイバー層を保護する働きもある。
  - (4) 溶射後の冷却時に、収縮する耐火セラミックスの溶射層の動きに追従し、該耐火セラミックスの溶射層に亀裂が生じないようにする。
- (5) ファイバーと溶射皮膜とのボンド (バインダー) 的な役割を 15 果たす。

#### 2. 必要特性

- (1)施工時には、液状および/またはペースト状であること。
- →ある程度ファイバー層内に侵入できること。これと共に表面に皮膜層を形成すること。
- 20 (2)乾燥後固化し、ファイバーとの複合層と皮膜層を形成すること。
  - (3) 溶射層の冷却収縮挙動に追従できること。
  - →必ずしも溶射層の冷却収縮率に近似している必要はなく、 表面硬化材層の組織が柔軟ないしルーズで変形能があればよい。
- 25 (4)耐火断熱材であること。好ましくは耐用性として耐熱性、耐 スラグ性、耐溶鉄性、耐磨耗性、耐機械的衝撃性に優れた高耐用性耐火

10

15

断熱材であること。

- 3. 表面硬化材塗膜の材質・使用例
- (1)以上の役割および必要特性を有する表面硬化材塗膜は、基本的に無機質断熱ファイバーの加熱収縮率に類似させたものである。ただし、表面の塗膜(被覆)層の耐食性を高めるため、アルミナーシリカ系の場合などはアルミナリッチ組成のものが好ましい。
- (2)表面硬化材塗膜の原材料である表面硬化材の原料組成物の成分組成は、液体部分は水等の分散媒ないし溶媒であり、固体部分はフィラー(粒状)や微細ファイバーなどの表面硬化材成分である。さらに有機バインダー(常温で強度発現)、無機バインダー(高温で強度発現)、分散媒(界面活性剤)などを適量含有していても良い。
- (3)表面硬化材成分の1種である微細ファイバーが無機質断熱ファイバーと表面硬化材成分の他の1種であるフィラーにからみつき、バインダーの働きと相まって強度を発現する。よって、該微細ファイバーを適量含有するものが望ましい。
- (4)使用量は、液状またはペースト状の表面硬化材の原料組成物として、通常 0.5~30 k g / m² (固形分のみで 0.3~18 k g / m²)、好ましくは 1.5~10 k g / m² (固形分のみで 1.0~6 k g / m²)、より好ましくは 3~10 k g / m² (固形分のみで 1.20.8~6 k g / m²)である。表面硬化材の原料組成物の使用量が 0.5 k g / m² (固形分のみで 0.3 k g / m²)未満の場合には、表面硬化材塗膜が無機質断熱ファイバー層の表面に十分に形成されず、無機質断熱ファイバー層の毛羽立ちが抑えられない場合があるなど強固な溶射皮膜の形成が困難となる。一方、表面硬化材の原料組成物の使用量が 30 k g / m² (固形分のみで 18 k g / m²)を超える場合には、ファイバー表面の毛羽立ちが十分に発揮できなく抑えられない場合がある。

13

なお、ここでいう固形分は、表面硬化材の原料組成物を乾燥・焼成して 得られる表面硬化材の塗膜の使用量(密度)に相当する。

また、本発明では、無機質断熱ファイバーの表面に表面硬化材の塗膜を「介して」耐火セラミックスの溶射皮膜を有するとして、「介して」を用いたのは、これら3者を含む多層構造であっても良く、表面硬化材の特性上、表面硬化材を無機質断熱ファイバー側をそれに馴染む組成材料とし、耐火セラミックスの溶射皮膜側に面する側をそれに適する組成材料とすることが良好な結果を生むものとして、表面硬化材の塗膜が多層構造である場合を含んでおり、表面硬化材の塗膜がより一層よく付着することができ、ひいては溶射皮膜の接着性(融着性)もより一段と良好になるものである。

5

10

上記耐火セラミックスとしては、特に制限されるものではなく、使用 用途に応じて最適な材料を適宜選択すれば良く、従来公知の耐火セラミ ックスを適宜利用することができる。具体的には、アルミナーシリカ質、 耐火粘土、ジルコニア、ムライト、ジルコン、マグネシア、カルシア、 15 ドロマイト、シャモット、コランダム、ボーキサイト、ミョウバン石、 炭化珪素およびクロマイトの単体並びにそれらの複合物からなる群から 選ばれてなる少なくとも1種のものなどが挙げられる。好ましくはアル ミナとシリカとジルコニア、ムライトとジルコニア、マグネシアとドロ 20 マイト、マグネシアとクロミアとシリカとジルコニア、アルミナとシリ カとマグネシア、アルミナとマグネシア、アルミナとシリカなどである。 上記耐火セラミックスの溶射皮膜の厚みは、使用形態及び使用用途に よって最適な厚さが異なるため一義的に規定することはできないが、耐 用性(耐熱性、耐スラグ性、耐溶鉄性、耐磨耗性、耐機械的衝撃性)を 25 確保する観点からは、 $0.1 \sim 100$  mm、好ましく $0.5 \sim 50$  mm、

より好ましくは1~25mmの範囲である。かかる範囲内で使用形態及

20

25

び使用用途に応じた厚さを適宜決定すればよい。耐火セラミックスの溶射皮膜の厚みが 0 . 1 mm未満の場合には、耐用性の確保が充分でなくなるため好ましくなく、一方、 1 0 0 mmを超える場合には、充分な耐用性が確保できており、より厚い溶射皮膜を確保するに見合うだけの更なる効果が得られず、不経済であるほか、溶射皮膜の自重によりファイバー層から脱落するおそれがある。なお、ここでいう「耐火セラミックスの溶射皮膜の厚み」は、 図 1 (d)に示すように、必ずしも均一ではない。そのため、耐火セラミックスの溶射皮膜のいかなる部分においても上記に規定する厚み範囲内にあればよいものとする。

10 上記耐火セラミックスの溶射皮膜の使用量は、通常 0.5~500 k g/m²、好ましくは 3~250 k g/m²、より好ましくは 5~125 k g/m²である。該使用量が、0.5 k g/m²未満の場合には、耐用性の確保が充分でなくなるため好ましくなく、一方、500 k g/m²を超える場合には、充分な耐用性が確保できており、より多くの使用量を確保するに見合うだけの更なる効果が得られず、不経済であるほか、溶射皮膜の自重によりファイバー層から脱落するおそれがある。

次に、上記高耐用性断熱材の製造方法としては、特に制限されるものではなく、(1)従来公知の塗布(ないし塗装)技術により、所望の形状の無機質断熱ファイバーの表面に液状またはペースト状の表面硬化材の原料組成物を塗布し(必要に応じて乾燥して表面硬化材塗膜とし)た後、(2)従来公知の溶射技術により、該表面硬化材の原料組成物の塗布面ないし表面硬化材の塗膜面に耐火セラミックス粉末材料を溶射することにより、表面硬化材の塗膜面上に耐火セラミックスの溶射皮膜を形成するものであればよい。好ましくは、上記高耐用性断熱材を製造するに際し、無機質断熱ファイバーの表面に表面硬化材の原料組成物を塗布した後、該表面硬化材の原料組成物に耐火セラミックス粉末材料を火炎

1 5

溶射することにより、表面硬化材の塗膜面上に耐火セラミックスの溶射 皮膜を形成することを特徴とするものである。

上記無機質断熱ファイバーについては、既に上述した通りであるので、 重複を避けるためここでの説明は省略する。

5

10

15

20

25

また、無機質断熱ファイバーの製造方法については、特に制限されるものではなく、例えば、特開昭63-60125号公報;無機繊維の製造方法及び装置、特開昭63-21234号公報;無機溶融物の供給方法及びその装置などに記載の無機質断熱ファイバーの製造方法など、従来公知の無機質断熱ファイバー製造技術が適宜利用できるものであるが、これらに制限されるものではなく、アルコラート、アルコキシド系の有機無機化合物から水和反応で合成中に紡糸される方法もある。

上記表面硬化材の原料組成物は、上述した表面硬化材塗膜の成分を含有する液状またはペースト状のものであればよい。これにより従来公知の塗布技術により無機質断熱ファイバーの表面に効果的に塗布することができるものであり、上記に規定する表面硬化材塗膜の役割および必要特性を満足させることができるものである。

したがって、表面硬化材の原料組成物としては、上記表面硬化材塗膜の成分以外に、揮発性の分散媒または溶媒、さらに必要に応じて適当な分散剤(界面活性剤)、バインダー、気泡形成のための粒状、繊維状の有機物、分散質の粘度を調整する高分子化合物などの成分が含有されていてもよい。

上記表面硬化材塗膜の成分は、塗布後、必要により乾燥し、溶射時の 高熱により表面硬化材を焼成することで所望の表面硬化材の塗膜を形成 することができるものであればよく、既に上述した表面硬化材塗膜の成 分をフィラー(粒状)、微細ファイバーなどの形態で含有しているもの である。特に、微細ファイバーは、無機質断熱ファイバーとフィラーに からみつき、バインダーとの働きと相まって強度を発現することができるという利点を有するものである。したがって、微細ファイバーの形態の表面硬化材塗膜の成分(固形分)が、表面硬化材の原料組成物全体に対して、通常2~20質量%、好ましくは4~15質量%、より好ましくは5~10質量%の範囲で含有されていることが望ましい。径は1~10μmが好ましい。アスペクト比(長さ/直径)は100~4000が好ましい。径が1μm未満のファイバーは製造が困難であり、10μmを超えるとフィラーにからみつきにくくなる。アスペクト比が100未満になるとフィラーにからみつきにくくなり、4000を超えると表面が均一でなくなり溶射皮膜がはがれやすくなる。

5

10

15

また、表面硬化材塗膜の成分全体の含有量は、表面硬化材の原料組成物全体に対して、通常35~95質量%、好ましくは40~80質量%、より好ましくは55~75質量%の範囲である。35質量%未満の場合には、表面硬化材塗膜が無機質断熱ファイバー層の表面に十分に形成されず、無機質断熱ファイバー層の毛羽立ちが抑えられない場合があるなど強固な溶射皮膜の形成が困難となる。一方、95質量%を超える場合には、均一に塗布できにくくなる。なお、表面硬化材成分の個々の含有量(配合比)については、既に上述した通りであるのでここでは省略する。

える場合には、均一に塗布できにくくなる。

17

上記分散媒または溶媒成分としては、表面硬化材の原料組成物がファイバー内に侵入しやすいように液状またはペースト状になるように、表面硬化材成分を有効に分散媒または溶媒中に分散または溶解させることができるものであればよく、具体的には、水が例示できるが、特にこれらに制限されるものではない。

5

10

15

20

また、必要に応じて配合される分散剤(または界面活性剤)としては、 特に制限されるものではなく、従来公知の無機系分散剤、界面活性剤、 コロイド化剤など、その名称に拘泥されるものではなく、有効に、表面 硬化材塗膜の成分を分散媒中に均一に分散させることができるものであ ればよい。

さらに、必要に応じて配合されるバインダーとしては、特に制限されるものではなく、従来公知の有機バインダー(常温で強度発現)、および無機バインダー(高温で強度発現)などを適当に利用することができる。具体的には、コロイダルシリカ、珪酸塩、リン酸塩、普通セメントおよびアルミナセメント等が挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

また、ここでいう「塗布」とは、その名称に拘泥されるものではなく、最も広義に解釈されるべきものであり、刷毛塗り、小手塗り、手塗りなどによる塗布、スプレーなどによる噴霧(吹付け)による塗布、含浸(ドブヅケ)などによる塗布など、従来公知の塗布(ないし塗装)技術を幅広く適用できるものである。表面硬化材を塗布した後、10~60分間自然乾燥し、その後、1000~1500℃で溶射機の火炎で1~20分間乾燥させることが好ましい。

また、表面硬化材の塗膜ないし原料組成物の塗布面に溶射することの 25 できる耐火セラミックス粉末材料の材質としては、既に上記耐火セラミ ックスの溶射皮膜の項で説明した通りであり、ここでの説明は省略する。

1 8

上記耐火セラミックス粉末材料の粒径としては、溶射時の熱エネルギーにより被塗物表面(具体的には、無機質断熱ファイバーの表面に塗布された表面硬化材の原料組成物ないし塗膜の表面上)に完全に溶融した状態で付着することができる粒径を有するものであれば特に制限されるものではなく、溶射装置能力や使用用途に応じて適宜決定されるものであるが、通常1~1000μm、好ましくは1~300μm、より好ましくは10~210μmの範囲である。耐火セラミックス粉末材料の粒径が1μm未満の場合には、粉体の流動性の低下による均一な粉体吐出が不可能となり、均一な皮膜層の厚みが得られない、溶射皮膜中に未溶融層が混在するなどの問題が生じる。一方、1000μmを超える場合には、耐火セラミックス粉末材料が溶融せず、強固な接着性が得られない、また、緻密かつ高強度な施工体が得られないなどの問題が生じる。

5

10

15

20

また、上記耐火セラミックス粉末材料を溶射する際に、無機質断熱ファイバーの表面に塗布した表面硬化材の原料組成物は、適当に乾燥されて塗膜化していても良いし、乾燥されていなくてもよい。また、別途、乾燥後に加熱して強固に接着させても良いが、溶射熱を利用する方が経済性に優れるため好ましい。なお、表面硬化材の原料組成物に揮発性ないし可燃性の分散媒、および可燃性の分散媒(界面活性剤)や有機バインダー等を利用していても何ら問題はなく、塗布された表面硬化材の原料組成物も溶射により極めて高温になるためたやすく燃焼させることができるためである。よって、これらの揮発性成分は、得られる高耐用性断熱材の表面硬化材の塗膜を構成するものではなく、可燃性成分の多くも表面硬化材の塗膜を構成するものではなく、力ずかに残渣成分が含有されているのみである。

25 また、上記耐火セラミックス粉末材料の溶射方法としては、なんら限 定されるべきものではなく、従来公知の各種溶射技術を適用することが

19

できるものであり、例えば、火炎溶射、プラズマ溶射、アーク溶射等により実施できるものである。好ましくは、溶射装置の小型化が可能であり携帯性に優れ、簡単に持ち運んだり及び取り扱い作業に便利な火炎溶射法が望ましい。より具体的には、特公昭57-16309号公報、特公昭57-56668号公報、特公昭58-32314号公報、特公昭58-46545号公報、特公昭60-40597号公報、特公昭60-54258号公報、特公昭61-10418号公報などに記載の溶射技術を適宜利用することができるものである。

5

溶射方法の1例として火炎溶射の例を図面を用いて説明すれば、図2に示すように、平均粒径20μmの耐火セラミックス粉末材料と、酸素ないし酸素富化ガスなどの酸素源と、LPGなどの燃料源とを各配管23、25、27を通じて溶射バーナー21に供給し、ここで、LPGなどの燃料源と酸素などの酸素源とを燃やして火炎29を発生し、耐火セラミックス粉末材料と共に噴射させる。これにより溶射バーナー21から噴射された2000℃以上の高温の火炎29内を移動中に耐火セラミックス粉末材料が完全に溶融した状態になり、無機質断熱ファイバー31表面に形成された表面硬化材の原料組成物ないし塗膜33の塗布/塗膜面に火炎と共に吹き付けられ、耐火セラミックスの溶射皮膜35を形成することができるものである。

20 次に、本発明の高耐用性断熱材の用途としては、該高耐用性断熱材を耐火物の1部または全部として利用し得るものであればよく、具体的には、炉、煙排出装置、トンネルなどが挙げられる。

すなわち、本発明に係る炉は、上記高耐用性断熱材を耐火物の1部または全部として有することを特徴とするものである。

25 上記高耐用性断熱材材を耐火物の1部または全部として適用し得る炉 としては、特に制限されるものではなく、例えば、加熱炉、熱風炉、熱

10

15

処理炉、電気炉などの窯炉;高炉、転炉、精錬炉などの製鉄用溶炉など ;鋳物溶解・精錬炉、アルミニウム溶解・精錬炉、亜鉛溶解・精錬炉、 銅溶解・精錬炉などの各種金属溶解・精錬炉;カラス溶解炉、セメント キルン、石灰キルン、陶磁器焼成炉、焼却炉、溶融炉などが例示できる が、これらに制限されるものではない。

また本発明の炉において、上記高耐用性断熱材は、耐火物の1部または全部として適用し得るものであり、具体的には、炉壁、天井、炉蓋、支柱、カバー類などに適用できるほか、各種金属溶解・精錬容器、溶銑鍋、取鍋、トーピードカーなどの各種溶融金属搬送容器などに適用できる。

とりわけ、従来の耐火レンガまでの強度を必要としない天井や銑鍋・ 鋼鍋の蓋、精錬用のシール蓋、樋力バー、タンディッシュ(以下、単に TDとも略記する。)カバーなどでは、耐火物の全部を本発明の高耐用 性断熱材材で代替えできるため、部分的な補修などの際に極めて作業効 率が良く、また破損した部分のみを交換して補修できるため、極めて経 済性にも優れる。さらに、こうした天井などを支える支柱や炉壁の構造 も天井などの支持強度が大幅に軽減できるため、炉全体の軽量化が図れ るものである。

次に、本発明の煙排出装置は、上記高耐用性断熱材を耐火物の1部ま 20 たは全部として有することを特徴とするものである。

ここで、煙排出装置としては、煙突および煙道などが例示できる。

これら煙排出装置では、従来の耐火レンガのような強度を必要としないため、耐火物の全部を本発明の高耐用性断熱材材で代替えできるため、構造物全体の質量を大幅に軽減できるほか、その後の使用により部分的に破損した場合にも、破損した部分のみを交換して補修できるため作業効率が良く、極めて経済性にも優れる。

本発明に係るトンネルは、上記高耐用性断熱材を耐火物の1部または 全部として有することを特徴とするものである。

該トンネルとしては、道路トンネル、鉄道トンネル、地下鉄や地下街 の地下道(地下トンネル)などが例示できる。

5 これらのトンネルでは、火災発生時のトンネルコンクリートの保護目的に耐火物を使用するものであり、軽量化が重要である。特に、天井部分などに施工した高耐用性断熱材が崩落事故を起こした場合にも、殆ど自動車、電車、人等に危害を与える心配がなく安全でもある。

また、本発明の高耐用性断熱材の用途である炉、煙排出装置、トンネ10 ルなどに該高耐用性断熱材を耐火物の1部または全部として利用する方法(施工方法)としては、特に制限されるものではなく、既存の耐火物であるレンガと同様に、一定の大きさに製造した高耐用性断熱材のブロック等を適当な取付部材等で固定していけばよいが、これらに限定されるものではない。

15 好ましくは、上記した各種用途に高耐用性断熱材を施工する際に、鉄皮、耐火物またはコンクリートに無機質断熱ファイバーを設置し、前記ファイバーの表面に表面硬化材の原料組成物を塗布した後、該表面硬化材の原料組成物ないし塗膜に耐火セラミックス粉末材料を火炎溶射により耐火セラミックスの溶射皮膜を形成することを特徴とする施工方法である。これは、予め高耐用性断熱材を製造した上で、それぞれの用途に使用する場合には、個々の高耐用性断熱材のつなぎ目に隙間ができやすく、充分な断熱効果が得られにくい場合があるが、当該施工方法では、高耐用性断熱材の製造と、各種用途への施工とを同時に行うものであり、効率的であり、かつ強固で切れ目のない溶射皮膜を形成できる。また、25 予め適用部位に設置したファイバー同士のつなぎ目部分にも、火炎溶射により途切れることなく連続的に溶射皮膜を形成できるため、断熱効果

に優れるものである。さらに、画一的なブロック状などのものでは対応 できないような現物合わせの必要な用途や部位においても有効かつ効果 的である。

#### 実施例1

- 5 ブロック状の無機質断熱ファイバーとして下記表 1 に示す化学組成を有するファイバーブロック 1 (ファイバーの平均繊維径 4  $\mu$  m、ブロックの幅 3 0 0 m m、長さ 3 0 0 m m、厚み 3 0 0 m m;長さ方向は外的な加重がない状態から 3 0 %圧縮して測定した。ブロックの密度 1 3 0 k g / m $^3$  )を用いた。
- 10 上記ファイバーブロック 1 を T D カバーの一部に設置した。このファイバーブロック 1 の表面に表面硬化材の原料組成物 (表 1 の表面硬化材 塗膜とする詳しい成分組成; アルミナ 4 0 %、シリカ 9 %、ジルコニア 1 %、水 5 0 %で合計 1 0 0 %に対して P V A の 1 0 %水溶液を 2 %添加)を使用量 8 kg/m² (固形分のみで 4 kg/m²)となるように 吹き付けにより塗布した。 3 0 分自然乾燥し、溶射機の火炎で 1 0 0 0 ℃、 5 分間乾燥させた。

表面硬化材の原料組成物の塗布面に、下記表1に示すように最大粒径 2 1 0 μmのアルミナ粉末7 0 質量%と最大粒径 2 1 0 μmのシリカ粉末3 0 質量%からなる耐火セラミックス粉末材料に、図2に示すように 20 酸素とLPGとを加え、溶射バーナーにより火炎溶射することにより、表面硬化材の原料組成物を火炎溶射により焼成して厚み3 mmの表面硬化材の塗膜1を形成すると共に、厚み3 mmで、使用量が5 kg/m²の耐火セラミックスの溶射皮膜として溶射施工体1を形成し、高耐用性断熱材(1)を得ると同時に、該高耐用性断熱材(1)を耐火物の1部 25 として有するTDカバー(1)を作製した。塗膜1および溶射施工体1の厚みはいずれも同様の方法で形成した施工体を樹脂に埋め込み、断面

を観察する方法により測定した。得られた表面硬化材の塗膜1および溶射施工体1の化学組成を下記表1に示す。

次に、得られた高耐用性断熱材(1)ないしTDカバー(1)を用いて、接着性(溶射施工体の浮き)、溶損深さ、実炉試用(溶射残存または損傷状況)および全体評価を行った。その結果を下記表2に示す。

#### 実施例2

5

10

実施例1において、溶射施工体1の厚み3mmを10mmに変えた以外は実施例1と同様にして高耐用性断熱材(2)を得ると同時に、該高耐用性断熱材(2)を耐火物の1部として有するTDカバー(2)を作製した。

次に、得られた高耐用性断熱材(2)ないしTDカバー(2)を用いて、接着性(溶射施工体の浮き)、溶損深さ、実炉試用(溶射残存または損傷状況)および全体評価を行った。その結果を下記表2に示す。

#### 実施例3

15 実施例1において、ファイバーブロック1に代えてブロック状の無機質断熱ファイバーとして下記表1に示す化学組成を有するファイバーブロック2(ファイバーの平均繊維径3μm、ブロックの幅300mm、長さ300mm、厚み300mm;長さ方向は外的な加重がない状態から30%圧縮して測定した。ブロックの密度130kg/m³)を用い、20 溶射施工体1に代えて、最大粒径210μmのアルミナ粉末85質量%と最大粒径210μmのマグネシア粉末15質量%からなる耐火セラミックス粉末材料に、図2に示すように酸素とLPGとを加え、溶射バーナーにより火炎溶射することにより厚み3mmで、使用量が5kg/m²の耐火セラミックスの溶射皮膜として溶射施工体2を形成した以外は25 実施例1と同様にして高耐用性断熱材(3)を得ると同時に、該高耐用性断熱材(3)を耐火物の1部として有するTDカバー(3)を作製し

た。

次に、得られた高耐用性断熱材(3)ないしTDカバー(3)を用いて、接着性(溶射施工体の浮き)、溶損深さ、実炉試用(溶射残存または損傷状況)および全体評価を行った。その結果を下記表2に示す。

5 実施例 4

実施例3において、溶射施工体2の厚み3mmを10mmに変えた以外は実施例3と同様にして高耐用性断熱材(4)を得ると同時に、該高耐用性断熱材(4)を耐火物の1部として有するTDカバー(4)を作製した。

10 次に、得られた高耐用性断熱材(4)ないしTDカバー(4)を用いて、接着性(溶射施工体の浮き)、溶損深さ、実炉試用(溶射残存または損傷状況)および全体評価を行った。その結果を下記表2に示す。

比較例1

実施例1と同様のファイバーブロック1をTDカバーの一部に設置し 15 て、比較用高耐用性断熱材(1)を得ると同時に、該比較用高耐用性断 熱材(1)を耐火物の1部として有する比較用TDカバー(1)を作製 した。

次に、得られた比較用高耐用性断熱材(1)ないし比較用TDカバー(1)を用いて、接着性(溶射施工体の浮き)、溶損深さ、実炉試用(20 溶射残存または損傷状況)および全体評価を行った。その結果を下記表2に示す。

比較例2

実施例1と同様のファイバーブロック1をTDカバーの一部に設置した。このファイバーブロック1の表面に実施例1と同様の表面硬化材の 25 原料組成物を使用量16kg/m²(固形分のみで8kg/m²)となるように吹き付けにより塗布、乾燥した後、1000℃で焼成して厚み 6 mmの表面硬化材の比較用塗膜1を形成して比較用高耐用性断熱材(1)を得ると同時に、該比較用高耐用性断熱材(2)を耐火物の1部として有する比較用TDカバー(2)を作製した。

次に、得られた比較用高耐用性断熱材(2)ないし比較用TDカバー(2)を用いて、接着性(溶射施工体の浮き)、溶損深さ、実炉試用(溶射残存または損傷状況)および全体評価を行った。その結果を下記表2に示す。

比較例3

5

WO 01/64604

実施例1と同様のファイバーブロック1をTDカバーの一部に設置した。このファイバーブロック1の表面に実施例1と同様の耐火セラミックス粉末材料を用い、実施例1と同様にして火炎溶射することにより溶射施工体1を形成して比較用高耐用性断熱材(3)を得ると同時に、該比較用高耐用性断熱材(3)を耐火物の1部として有する比較用TDカバー(3)を作製した。

15 次に、得られた比較用高耐用性断熱材(3)ないし比較用TDカバー(3)を用いて、接着性(溶射施工体の浮き)、溶損深さ、実炉試用(溶射残存または損傷状況)および全体評価を行った。その結果を下記表2に示す。

比較例 4

20 実施例1と同様のファイバーブロック1をTDカバーの一部に設置した。このファイバーブロック1の表面に実施例3と同様の耐火セラミックス粉末材料を用い、実施例3と同様にして火炎溶射することにより溶射施工体2を形成して比較用高耐用性断熱材(4)を得ると同時に、該比較用高耐用性断熱材(4)を耐火物の1部として有する比較用TDカ25 バー(4)を作製した。

次に、得られた比較用高耐用性断熱材(4)ないし比較用TDカバー

(4)を用いて、接着性(溶射施工体の浮き)、溶損深さ、実炉試用(溶射残存または損傷状況)および全体評価を行った。その結果を下記表2に示す。

#### 表 1

5

		ファイバー ブロック 1	ファイバー ブロック 2	表面硬化材 塗膜	溶射施工体 1	溶射施工体 2
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70	35	80	70	85
化学成分 (質量%)	S i O <sub>2</sub>	30	50	18	30	_
(質量%)	MgO		-		-	15
	ZrO <sub>2</sub>	_	15	2	-	_

## 表 2

			実	実施例			丑	比較例	
	No.	1	2	3	4	1	2	3	4
	ファイバープロック1厚み (mm) ※1	300	300	-	_	300	300	300	300
対象物	対象物 ファイバーブロック2厚み (mm) ※2	1	1	300	900	l	-	-	,
	表面硬化材塗膜の厚み (mm) ※3	3 mm	3 mm	3 mm	3 mm	-	e mm	1	1
	洛射施工体1※4	3 mm	10mm	ı	1	1	1	3 mm	ı
超级	容射施工体2※5	l	1	3 mm	10mm	1	-	ı	3 mm
E C C C C C C C C C C C C C C C C C C C	接着性(溶射施工体の浮き)	0	0	0	0	_	-	×~∇	×~∇
	<b>容損深さ (mm) ※6</b>	浸食無	浸食無	浸食無	浸食無	65mm	шш05	浸食無	漫食無
実炉	実炉試用(溶射残存または損傷状況)※7	>3カ月	>3カ月	>3カ月	848<	裕損大	容損大	2日後無	2日後無
	評価	0	0	0	0	×	×	×	×

5;ファイバーブロック、表面硬化材強膜及び溶射施工体は、それぞれ上記表1に示す化学成分組成を有する ものである。 4, က် 5, ; ; ;

※6;火炎熔射を用いて溶射施工体またはファイバー、表面硬化材の塗膜上にミルスケールを溶融状態で10秒間吹き付けたとき の浸食深さを測定した。浸食無はミルスケール溶射体表面への付着はするが溶損状況は起こってないことを示す。

※7:TDカバーの一部に設置し損傷状況、耐用の有無を定期的に確認した。

5

r

上記試験方法およびその評価基準

- (1)接着性(溶射施工体の浮き)
- ・試験方法;火炎溶射(火炎温度;2400℃)を5~10分間/m² 行った後の溶射施工体と、ファイバーまたは表面硬化材の塗膜との間の 接着性(溶射施工体の浮きないし剥離)を目視観察および樹脂に埋め込 み断面を顕微鏡観察して接着性を評価した。
- 10 (2)溶損深さ
  - ・試験方法;火炎溶射(火炎温度;2400℃)を用いて溶射施工体またはファイバー、表面硬化材の塗膜上にミルスケールを溶融状態で10秒間/m²で吹き付けたときの浸食深さを測定した。
- ・評価基準;浸食無しは、ミルスケール溶射体表面への付着はするが溶 15 損は起こっていないことを示す。また、表中の数値は、浸食の深さを目 視により、当初の健全面からの距離として測定した結果を示す。溶損の 有無は、対象の試験片を埋め込みして得られた断面の形状から認定した。
  - (3) 実炉試用(溶射残存または損傷状況)
  - ・試験方法;TDカバーの一部に設置して、実機TDで使用した。
- 20 鋼種は普通鋼、溶鋼温度は1550~1580℃、プラズマ加熱装置によりTDカバー近傍の雰囲気温度は約1800℃、300~450分の鋳造時間で1日に1回から3回の実用に供した。鋳造中に生じるスプラッシュでTDカバーへのスケール付着が生じるため、それによる損傷を観察した。
- 25 ・評価基準; T D カバーの試験片部位を目視観察し、溶損の大小、溶射 部位の欠落・剥離の有無等を判断した。

実施例1から実施例4は3ヶ月を経過した時点で溶射部位の欠落・剥離がなく、軽微な溶損が観察される程度であり、今後の使用に供せると判断した。

比較例1、2は1回の使用で溶損が大きく、また、比較例3、4は2 5 日の使用後に観察した結果、溶損部位の欠落・剥離が観察された。

## (4)全体評価

実施例1から実施例4は前記の耐スケール性に加え、3ヶ月に及び高温へ使用し、また毎回の昇降温を繰り返し、一部に付着したスラグにも問題なく使用でき、飛散した溶鉄にも問題なく使用できたことから、耐熱性、耐熱衝撃性、耐スラグ性、耐溶鉄性、機械的衝撃性に優れていると評価した。比較例1から比較例4は比較する程度の耐用性がないと確認された。

## 実施例5

10

20

25

ブロック状の無機質断熱ファイバーとして表1に示す1600℃耐用 15 のファイバーブロック1、アルミナ70%、シリカ30%で結晶層がム ライトである成分で、形状;ブロック幅300mm、長さ300mm、 厚み300mmを用いた。

スプレーにて上記ブロック表面に約0.5mmの厚みで表面硬化材の原料組成物(表1の表面硬化材塗膜となる表面硬化材の原料組成物:詳しい成分組成;アルミナ40%、シリカ9%、ジルコニア1%、水50%で合計100%に対してPVAの10%水溶液を2%添加)を塗布直後、溶射バーナーフレームで乾燥した後、該溶射バーナーフレームで最大粒径210μmのアルミナーシリカ系粉末、あるいは最大粒径210μmのアルミナーマグネシア系粉末からなる耐火セラミックス粉末材料を火炎溶射することにより約2mm厚さの溶射皮膜を形成して高耐用性断熱材(5)を作製した。得られた高耐用性断熱材(5)につき、実態

顕微鏡を用いて断面の組織観察を行った。得られた断面の組織観察拡大 図面(写真の複写)を図3(a)に示す。

図3(a)の観察結果は、先の図1(d)に示す模式図を裏付けるものであった。すなわち、①溶射層が比較的緻密な施工体である。②溶射層の最表面が滑らかである。③溶射層とファイバー層間の表面硬化材層がファイバー層に浸潤している。④溶射層とファイバー層間の剥離が観察されない。

### 比較例5

5

15

ブロック状の無機質断熱ファイバーとして表1に示す1600℃耐用 10 のファイバーブロック1、アルミナ70%、シリカ30%で結晶層がム ライトである成分で、形状;ブロック幅300mm、長さ300mm、 厚み300mmを用いた。

上記ブロック表面に溶射バーナーフレームで最大粒径  $210\mu$ mのアルミナーシリカ系粉末、あるいは最大粒径  $210\mu$ mのアルミナーマグネシア系粉末からなる耐火セラミックス粉末材料を火炎溶射することにより約 2 mm厚さの溶射皮膜を形成して比較用高耐用性断熱材(5)を作製した。得られた比較用高耐用性断熱材(5)につき、実態顕微鏡を用いて断面の組織観察を行った。得られた断面の組織観察拡大図面(写真の複写)を図 3 (b) に示す。

20 図3(b)の観察結果は、先の図1(b)に示す模式図を裏付けるものであった。すなわち、①溶射層が比較的ポーラスな施工体である。②溶射層の最表面の凹凸が目立つ。③溶射層とファイバー層間で剥離している。

## 25 産業上の利用の可能性

本発明の高耐用性断熱材は、無機質断熱ファイバーの表面に表面硬化

材の塗膜を介して耐火セラミックスの溶射皮膜を有するようにすることにより、該表面硬化材塗膜がファイバーと溶射皮膜とのボンド(バインダー)的な役割を果たし、それぞれに対し高接着性を有するため、強固な溶射皮膜にできる。したがって、この溶射皮膜は、ミルスケール、アルカリなどのアタックを防止するなど耐食性に優れると共に高速の熱風や粉塵によるファイバー組成の破壊防止に大きな効果がある。

5

10

また、本発明の高耐用性断熱材の製造方法は、無機質断熱ファイバーの表面に表面硬化材の原料組成物を塗布した後、該表面硬化材の原料組成物に耐火セラミックスを火炎溶射することにより耐火セラミックスの溶射皮膜を形成することにより、無機質断熱ファイバーの表面に耐熱性、耐スラグ性、耐溶鉄性、耐磨耗性、耐機械的衝撃性に優れた耐火セラミックスの溶射皮膜を形成させることができ、耐用性に優れた高耐用性断熱材を製造することができる。

さらに、本発明の高耐用性断熱材の用途である、炉、煙排出装置、ト 15 ンネルでは、高耐用性断熱材を耐火物の1部または全部として有するこ とにより、既存のレンガなどの耐火物に比して軽量化、薄型化が図れる ため取り扱い作業性が良好で、さらに耐用性に優れるため、その寿命を 大幅に向上させることができる。

さらにまた、本発明の各種用途への高耐用性断熱材の施工方法では、 20 各種用途に高耐用性断熱材を施工する際に、鉄皮、耐火物またはコンク リートに無機質断熱ファイバーを設置し、前記ファイバーの表面に表面 硬化剤を塗布した後、前記表面硬化剤に火炎溶射により耐火セラミック スの皮膜を形成することにより、効率的であり、かつ強固で切れ目のな い溶射皮膜を形成できる。また、現物合わせの必要な用途や部位におい 25 ても有効かつ効果的である。 10

20

ō.

### 請求の範囲

- 1. 無機質断熱ファイバーの表面に表面硬化材の塗膜を介して耐火セラミックスの溶射皮膜を有することを特徴とする高耐用性断熱材。
- 2. 前記無機質断熱ファイバーが、アルミナーシリカ質、粘土質、 5 ジルコニア、ムライト、ジルコン、マグネシア、カルシア、ドロマイト、 炭化珪素、窒化珪素、炭素繊維またはこれらの2種以上の組み合わせか らなることを特徴とする請求の範囲第1項記載の高耐用性断熱材。
  - 3. 前記表面硬化材の塗膜の熱間特性が、耐火セラミックスの溶射 皮膜の熱間特性に類似したものであることを特徴とする請求の範囲第1 項または第2項に記載の高耐用性断熱材。
- 4. 前記耐火セラミックスが、アルミナーシリカ質、耐火粘土、ジルコニア、ムライト、ジルコン、マグネシア、カルシア、ドロマイト、シャモット、コランダム、ボーキサイト、ミョウバン石、炭化珪素およびクロマイトの単体並びにそれらの複合物からなる群から選ばれてなる少なくとも1種のものであることを特徴とする請求の範囲第1項~第3項のいずれか1項に記載の高耐用性断熱材。
  - 5. 請求の範囲第1項~第4項のいずれか1項に記載の高耐用性断熱材を製造するに際し、無機質断熱ファイバーの表面に表面硬化材の原料組成物を塗布した後、該表面硬化材の原料組成物に耐火セラミックス粉末材料を火炎溶射することにより、表面硬化材の塗膜および耐火セラミックスの溶射皮膜を形成することを特徴とする高耐用性断熱材の製造方法。
  - 6. 請求の範囲第1項~第4項のいずれか1項に記載の高耐用性断熱材を耐火物の1部または全部として有することを特徴とする炉。
- 25 7. 請求の範囲第1項~第4項のいずれか1項に記載の高耐用性断 熱材を耐火物の1部または全部として有することを特徴とする煙排出装

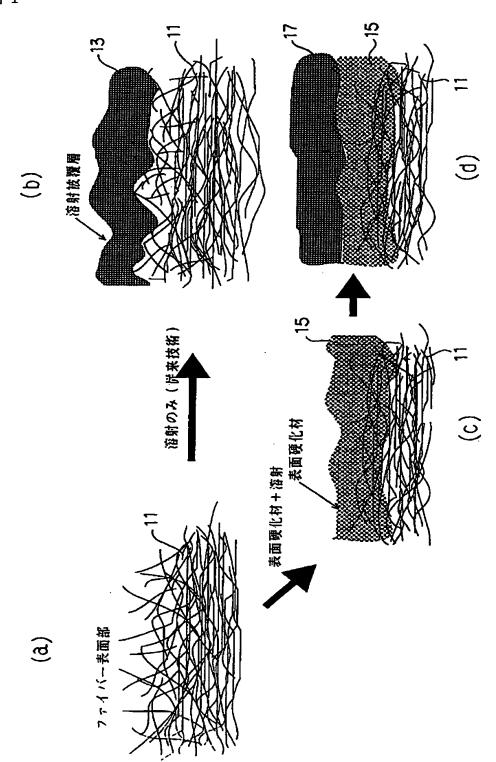
置。

1

- 8. 請請求の範囲第1項~第4項のいずれか1項に記載の高耐用性断熱材を耐火物の1部または全部として有することを特徴とするトンネル。
- 5 9. 請求の範囲第6項~第9項のいずれか1項に記載の用途に高耐用性断熱材を施工する際に、鉄皮、耐火物またはコンクリートに無機質断熱ファイバーを設置し、前記ファイバーの表面に表面硬化剤を塗布した後、前記表面硬化剤に火炎溶射により耐火セラミックスの皮膜を形成することを特徴とする施工方法。

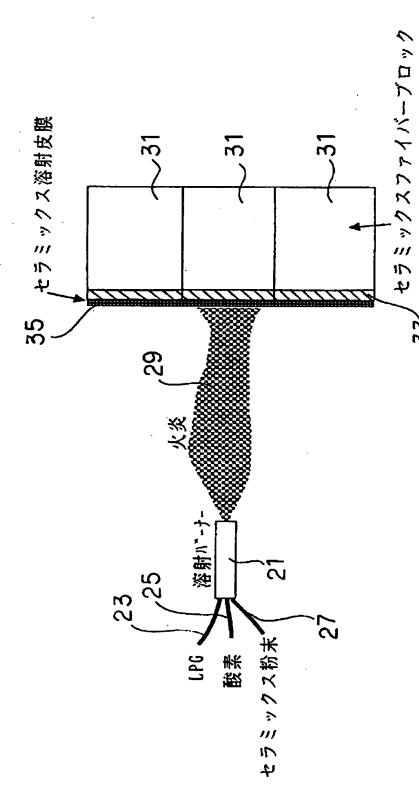
P.

図 1



		<i>t</i>
		٠
		,

図 2



セラミックスファイバーブロックへの火炎溶射

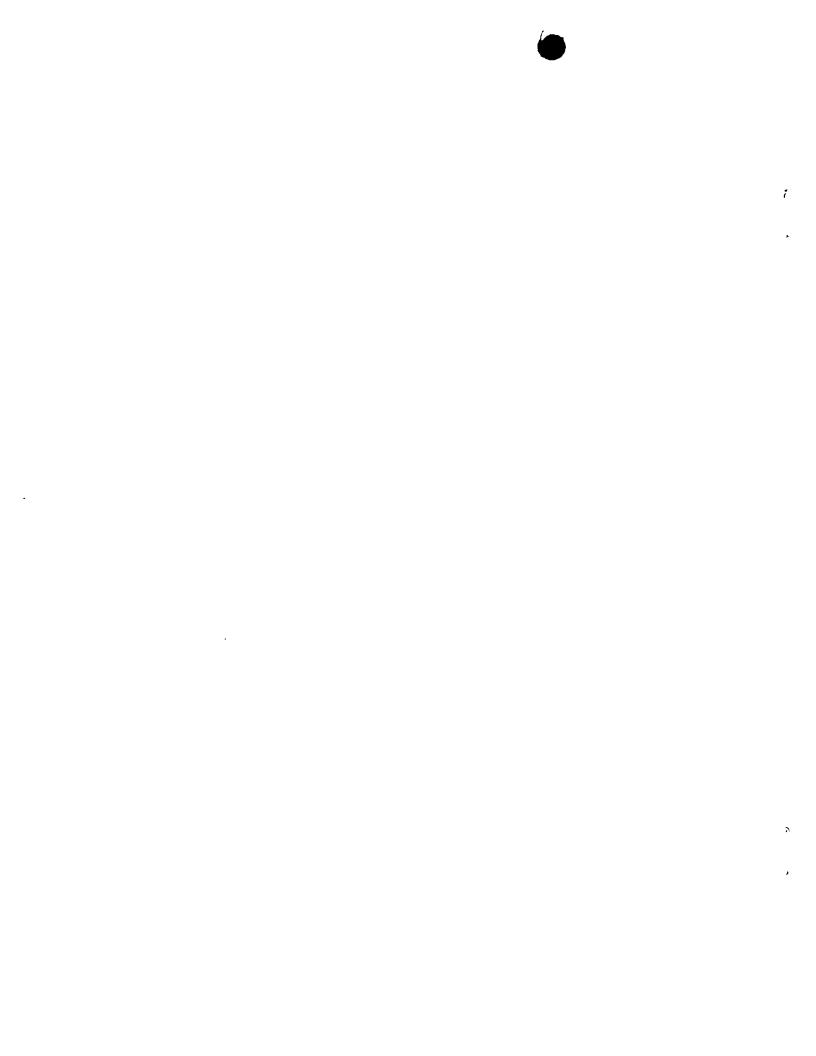
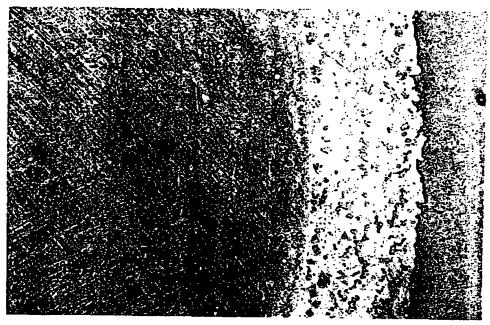
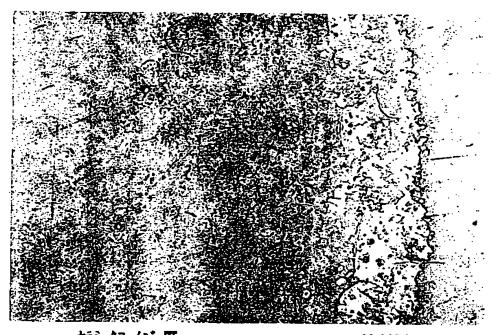


図 3



**セラミックファイハ\*-層** 表面硬化材層 **溶射層** (a)



セラミックファイハ\*-腐

溶射層

(b)

THIS PAGE BLANK USPTON

# International Search Report

## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference F 2001-25-PCT	FOR FURTHER see Notification of Transmittal of International Search Report ACTION (Form PCT/ISA/220) as well as, where applicable, item 5 below.				
International application No. PCT/JP01/01685	International filing date (day/month/year) 05 March 2001 (05. 03. 01) (Earliest) Priority Date (day/month/year) 03 March 2000 (03. 03. 00)				
Applicant NIPPON STEEL CO	RPORATION				
to Article 18. A copy is being transmitte					
This international search report consists  It is also accompanied by a	copy of each prior art document cited in this report.				
Basis of the report      With regard to the language, the international search was carried out on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.      the international search was carried out on the basis of a translation of the international application furnished to this					
Authority (Rule 23.1(b)).  b. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international search was carried out on the basis of the sequence listing:					
contained in the internation filed together with the internation furnished subsequently to furnished subsequently to the statement that the sub- international application a the statement that the infor- furnished.	nal application in written form.  mational application in computer readable form.  this Authority in written form.  this Authority in computer readable form.  sequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the				
3. Unity of invention is lact					
4. With regard to the title,  X the text is approved as subthe text has been establish	emitted by the applicant.  ed by this Authority to read as follows:				
within one month from the figure of the drawings to be p as suggested by the applicant fail	ed, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box III. The applicant may, e date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.  ublished with the abstract is Figure No				

THE PARTY OF THE P

(

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01685

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> C04B41/87, 41/89							
According to	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC						
B. FIELD	B. FIELDS SEARCHED						
Int.	Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  Int.Cl <sup>7</sup> C04B35/66, 41/80~41/91  F27D 1/00~1/18						
Jits Koka	ion searched other than minimum documentation to the cuyo Shinan Koho 1926-1996 i Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001	Toroku Jitsuyo Shinan K Jitsuyo Shinan Toroku K	oho 1994-2001 oho 1996-2001				
Electronic d	Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)						
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT						
Category*	Citation of document, with indication, where ap	ppropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.				
Y	JP, 4-302992, A (IBIDEN CO., LT 26 October, 1992 (26.10.92), Claims; Par. No. 0009 (Family		1~9				
Y	Microfilm of the specification the request of Japanese Util No.91334/1974 (Laid-open No.183 (Ibigawa Denki Kogyo K.K.), 10 February, 1976 (10.02.76), Claims (Family: none)	1~9					
Y	JP, 62-288183, A (SHINAGAWA REE 15 December, 1987 (15.12.87), Claims (Family: none)	1~9					
Further	r documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.					
Special categories of cited documents:  document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" carlier document but published on or after the international filing date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family					
25 M	ay, 2001 (25.05.01)	Date of mailing of the international search report 05 June, 2001 (05.06.01)					
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer					
Facsimile No.		Telephone No.					

OLEGI WHI O SON OF THE STATE OF

1/

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

国際調査報告 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int. Cl' C04B41/87, 41/89 調査を行った分野 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC)) Int.  $C1^7 C04B35/66$ ,  $41/80\sim41/91$ F27D 1/00~1/18 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926~1996年 日本国公開実用新案公報 1971~2001年 日本国登録実用新案公報 1994~2001年 日本国実用新案登録公報 1996~2001年 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語) C. 関連すると認められる文献 引用文献の 関連する カテゴリー\* 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 請求の範囲の番号 JP, 4-302992, A (イビデン株式会社) 26.10月.1992 (26.10.92)  $1 \sim 9$ Y クレーム、0009段落(ファミリーなし)  $1 \sim 9$ 日本国実用新案登録出願49-91334号(日本国実用新案登録出願公開 Y 51-18349号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマ イクロフィルム (揖斐川電気工業株式会社) 10.2月.1976 (10.02.76) クレーム (ファミリーなし) JP, 62-288183, A (品川白煉瓦株式会社) 15.12月.1987 (15.12.87)  $1 \sim 9$ Y クレーム(ファミリーなし) □ パテントファミリーに関する別紙を参照。 □ C欄の続きにも文献が列挙されている。 の日の後に公表された文献 \* 引用文献のカテゴリー 「丁」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 もの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 の理解のために引用するもの 「X!特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに 文献(理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 よって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 05.06.01 国際調査を完了した日 国際調査報告の発送日 25. 05. 01 特許庁審査官(権限のある職員) 4T | 8924 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 米田 健志

郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

OLEGI WHY THE TOTAL OF

T. A.